


## Composite material based on silicon nitride and process for its preparation

Patent Number: FR2652080  
Publication date: 1991-03-22  
Inventor(s): BERNARD CALES; PIERRE VIVIER; CHRISTIAN MARTIN  
Applicant(s): DESMARQUEST CERAMIQUES TECH (FR)  
Requested Patent: ☐ FR2652080  
Application Number: FR19890012358 19890920  
Priority Number(s): FR19890012358 19890920  
IPC Classification: C04B35/56; C04B35/64  
EC Classification: C04B35/58, C04B35/584  
Equivalents:

### Abstract

The invention relates to a composite material based on silicon nitride, which comprises: - 5 to 15% by weight of TiC, - 25 to 65% by weight of TiN with  $\text{TiC} + \text{TiN} \geq 40\%$  by weight, - 30 to 60% by weight of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and - 0 to 10% by weight in total of one or more redensification additives chosen from yttrium oxide, alumina, zirconium oxide, hafnium oxide and rare-earth metal oxides. It can be prepared by sintering a mixture of powders of the different constituents. The creep strength of this material is improved with respect to that of an analogous material containing solely TiN. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

AN

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

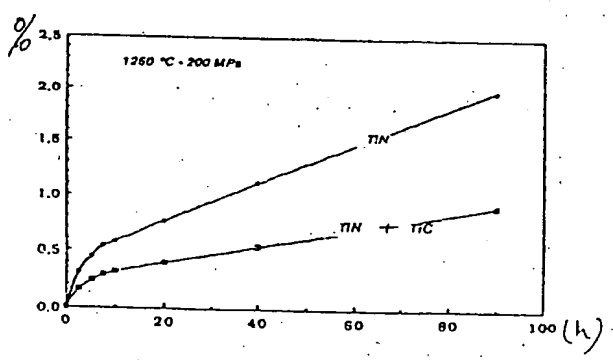
(11) N° de publication : 2 652 080  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)  
(21) N° d'enregistrement national : 89 12358  
(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 04 B 35/56, 35/64

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION 13 A1

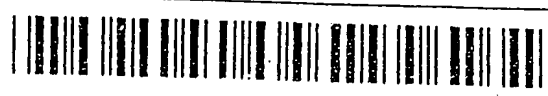
(22) Date de dépôt : 20.09.89. (30) Priorité :	(71) Demandeur(s) : CERAMIQUES TECHNIQUES DESMARQUEST — FR.
(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.03.91 Bulletin 91/12. (56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : <i>Se reporter à la fin du présent fascicule.</i> (60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :	(72) Inventeur(s) : Cales Bernard, Vivier Pierre et Martin Christian. (73) Titulaire(s) : (74) Mandataire : Société de Protection des Inventions.

(54) Matériau composite à base de nitrure de silicium et son procédé de préparation.

(57) L'invention concerne un matériau composite à base de nitrure de silicium, qui comprend:  
- 5 à 15% en poids de TiC,  
- 25 à 65% en poids de TiN avec TiC + TiN ≥ 40% en poids,  
- 30 à 60% en poids de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et  
- 0 à 10% en poids au total d'un ou plusieurs additifs de densification choisis parmi: l'oxyde d'yttrium, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'hafnium et les oxydes de terres rares.  
Il peut être préparé par frittage d'un mélange de poudres des différents constituants.  
La résistance au fluage de ce matériau est améliorée par rapport à celle d'un matériau analogue contenant uniquement TiN.



FR 2 652 080 - A1



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS vol. 106, no. 2, 12 janvier 1987, abrégé no. 8693f, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 61 111 969 (SUMITOMO) 30.05.1986 ---	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS vol. 103, no. 8, 26 août 1985, abrégé no. 58061g, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 60 60983 (NIPPONDENSO) 08.04.1985 ---	1,2
A	WO-A-8 907 092 (HITACHI METALS) * abrégé * ---	1,2
A	EP-A-0 322 745 (HITACHI METALS) * revendications 1,2 * -----	1,2
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 04 B 35/00
Date d'achèvement de la recherche 25-05-1990		Examineur KESTEN W. G.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

REVENDECATIONS

1. Matériau composite à base de nitrure de silicium, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 à 15% en poids de  $TiC$ ,
- 25 à 65% en poids de  $TiN$  avec  $TiC + TiN \geq 40\%$  en poids,
- 30 à 60% en poids de  $Si_3N_4$ , et
- 0 à 10% en poids au total d'un ou plusieurs additifs de densification choisis parmi l'oxyde d'yttrium, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'hafnium et les oxydes de terres rares.

2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend 2 à 10% en poids au total d'un ou plusieurs additifs de densification.

3. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 8 à 12% en poids de  $TiC$ ,
- 35 à 45% en poids de  $TiN$ ,
- 45 à 55% en poids de  $Si_3N_4$ , et
- 2 à 6% en poids de  $Y_2O_3 + Al_2O_3$ .

4. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 10% en poids de  $TiC$ ,
- 40% en poids de  $TiN$ , et
- 50% en poids de  $Si_3N_4$ .

5. Procédé de préparation d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à fritter un mélange de poudres comprenant :

- 5 à 15% en poids de  $TiC$ ,
- 25 à 65% en poids de  $TiN$  avec  $TiC + TiN \geq 40\%$  en poids,
- 30 à 80% en poids de  $Si_3N_4$ , et

- 0 à 10% en poids au total d'un ou plusieurs additifs de densification choisis parmi l'oxyde d'yttrium, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'hafnium et les oxydes de terres rares.

5            6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les poudres ont une granulométrie inférieure ou égale à 1µm.

10           7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les poudres ont une granulométrie inférieure ou égale à 0,5µm.

La présente invention concerne un matériau composite à base de nitrure de silicium susceptible d'être usiné par électro érosion.

Les matériaux à base de nitrure de silicium sont des matières céramiques d'un grand intérêt pour de nombreuses applications, qui présentent malheureusement l'inconvénient de ne pouvoir être usinées facilement.

Récemment, on a proposé d'ajouter à des matières céramiques à base de nitrure de silicium des particules conductrices de carbure ou nitrure réfractaire pour les rendre usinables par électro érosion. On peut utiliser en particulier dans ce but du nitrure de titane comme il est décrit dans la demande de brevet japonais JP-A- 84/207880.

L'addition de TiN permet d'obtenir des compositions usinables par électro érosion. Cependant, les pièces obtenues avec addition de TiN présentent certains inconvénients.

En effet, lorsque des pièces en matériau de ce type sont soumises à des contraintes mécaniques à chaud, elles ne présentent pas une résistance à la déformation satisfaisante.

On connaît d'autres compositions à base de nitrure de silicium qui sont adaptées par exemple à la réalisation d'outils de coupe ou d'articles résistant à l'abrasion, comme il est décrit dans les documents EP-A- 0 035 777 et US-A- 4 632 910. Dans EP-A- 0 035 777, le matériau comprend 1 à 60% en volume de particules réfractaires dures telles que des particules de carbure de titane. Dans le document

US-A- 4 632 910, il est décrit des outils de coupe à base de nitrure de silicium comportant des particules de carbure de titane qui ont été revêtues de nitrure de titane pour faciliter le frittage de l'ensemble. Dans les deux cas, l'addition de particules de carbure de titane a ainsi pour but d'améliorer la dureté du matériau à base de nitrure de silicium.

Ainsi, aucun des documents ci-dessus ne donne le moyen d'améliorer la résistance au fluage de compositions à base de nitrure de silicium.

La présente invention a précisément pour objet un matériau composite à base de nitrure de silicium, usinable par électro érosion, qui présente une résistance au fluage améliorée par rapport à celle du matériau connu à base de nitrure de silicium comportant une addition de nitrure de titane.

Selon l'invention, le matériau composite à base de nitrure de silicium comprend :

- 5 à 15% en poids de  $TiC$ ,
- 25 à 65% en poids de  $TiN$  avec  $TiC + TiN \geq 40\%$  en poids,
- 30 à 60% en poids de  $Si_3N_4$ , et
- 0 à 10% en poids au total d'un ou plusieurs additifs de densification choisis parmi l'oxyde d'yttrium, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'hafnium et les oxydes de terres rares.

Dans ce matériau, la présence d'au moins 40% en poids de  $TiC+TiN$  permet d'obtenir la conductibilité électrique voulue pour pouvoir réaliser l'usinage du matériau par électro érosion.

De plus, la présence simultanée de  $TiN$  et de  $TiC$  permet d'améliorer de façon importante la résistance au fluage à haute température.

De préférence, le matériau composite de

l'invention comprend un ou plusieurs additifs de densification en quantités telles qu'ils représentent au total 2 à 10% en poids du matériau.

5 Bien que les teneurs en TiC et TiN puissent varier dans des gammes relativement importantes comme il est décrit ci-dessus, on préfère généralement utiliser des teneurs en TiC et TiN se situant respectivement aux alentours de 10% et de 40%.

Aussi, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le matériau comprend :

- 10
- 8 à 12% en poids de TiC,
  - 35 à 45% en poids de TiN,
  - 45 à 55% en poids de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , et
  - 2 à 6% en poids de  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

15 A titre d'exemple d'une telle composition, on peut citer celle comprenant :

- 10% en poids de TiC,
- 40% en poids de TiN, et
- 50% en poids de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

20 Le matériau composite de l'invention peut être préparé par les procédés classiques de la métallurgie des poudres en partant de poudres de TiC, de TiN, de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et des additifs de densification voulus.

25 Pour obtenir de bonnes propriétés, il est préférable que les poudres de départ soient fines, en particulier qu'elles aient une granulométrie inférieure à  $1\mu\text{m}$ , et de préférence inférieure à  $0,5\mu\text{m}$ .

30 Pour cette préparation, on part d'un mélange de poudres comportant les quantités voulues des différents constituants, puis l'on met ce mélange sous la forme désirée, par exemple par coulée en barbotine, par compression à froid ou par injection, et on fritte ensuite le mélange à une température



de 1800 à 1850°C, sous atmosphère réductrice ou neutre.

On peut aussi réaliser la mise en forme et le frittage en une seule étape par frittage sous pression à chaud, par exemple par compression isostatique à chaud.

Après frittage, le matériau composite obtenu présente essentiellement deux phases. La première phase est composée de fins cristallites des composés initiaux et la seconde phase qui est située entre ces grains et est plus ou moins bien cristallisée contient principalement le ou les additifs de densification introduits.

De préférence, on prépare le matériau composite de l'invention par un procédé comprenant une étape de mise en forme à froid, suivie d'une étape de frittage à chaud.

La mise en forme peut être effectuée à partir d'une suspension homogène d'un mélange des poudres de TiC, de TiN, de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et des additifs de densification, coulage de la suspension dans un moule poreux, démoulage de la pièce crue ainsi obtenue, séchage de la pièce crue et frittage de la pièce séchée sous atmosphère neutre ou réductrice.

On peut aussi réaliser l'étape de mise en forme par compression à froid du mélange de poudres dans un moule de forme appropriée afin d'obtenir une ébauche que l'on soumet ensuite à un frittage à chaud, sous atmosphère réductrice ou neutre.

Le matériau composite ainsi obtenu présente de bonnes propriétés mécaniques ainsi que l'aptitude à l'usinage par électro érosion. En effet, il a une bonne dureté, un bon coefficient de frottement et les propriétés mécaniques habituelles des pièces en nitrure de silicium.

De ce fait, le matériau composite de l'invention peut trouver de nombreuses utilisations. A titre d'exemple, on peut l'utiliser pour la réalisation de matrices et de poinçons d'outillages de compression de poudres, car il n'est ni oxydable, ni magnétique, ce qui n'est pas le cas des matrices en carbure de tungstène généralement utilisées dans ces applications. De plus, la possibilité de réaliser l'usinage du matériau par électro érosion permet de fabriquer des matrices et des poinçons de forme compliquée.

On peut aussi utiliser le matériau composite de l'invention comme pièce d'usure des matrices d'injection de matières thermoplastiques contenant des charges abrasives. En effet, comme précédemment, il peut être usiné à la forme voulue sans difficulté particulière. Par ailleurs, comme il possède de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion, il est suffisamment résistant pour supporter le contact des charges abrasives de la matière thermoplastique.

Enfin, on peut utiliser le matériau composite de l'invention dans des matrices de forgeage à chaud d'alliages ou d'outils de coupe et pour la réalisation d'engrenages pour l'aéronautique.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé sur lequel les figures 1 à 3 sont des courbes de fluage à chaud illustrant les propriétés améliorées du matériau composite de l'invention par rapport à un matériau composite à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contenant uniquement du  $\text{TiN}$ .

Exemple 1.

Dans cet exemple, on prépare un matériau composite conforme à l'invention à partir d'un mélange de poudres comprenant :

- 5 - 48% en poids de nitrure de silicium,
- 36% en poids de nitrure de titane,
- 9% en poids de carbure de titane, et
- 3,5% en poids de  $Al_2O_3$ , et
- 10 - 3,5% en poids de  $Y_2O_3$ .

Les poudres qui ont une granulométrie inférieure à  $1\mu m$  sont dispersées dans de l'eau pour former une suspension aqueuse contenant 43% en poids du mélange de poudres et 0,1% en poids d'un agent dispersant.

15 On mélange bien la suspension puis on la coule dans un moule poreux. Après démoulage de la pièce crue, on sèche celle-ci puis on la fritte à  $1800^\circ C$  pendant 1 heure, sous atmosphère d'azote.

20 Le produit obtenu présente essentiellement deux phases. La première est constituée de fins cristallites des composés initiaux ( $Si_3N_4$  et  $TiN$ ). La seconde est située entre ces grains et est plus ou moins bien cristallisée. Elle contient principale-  
25 ment  $Al_2O_3$  et  $Y_2O_3$ .

On soumet la pièce ainsi obtenue à des essais de fluage à chaud.

Dans chaque essai, on soumet une éprouvette de  $5mm \times 5mm \times 10mm$  à une compression de 200MPa, 30 sous atmosphère d'azote à une température de  $1260^\circ C$ ,  $1300^\circ C$  ou  $1340^\circ C$  et on mesure l'écrasement de la pièce qui est exprimé en pourcentage de la longueur initiale, en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont donnés sur

les figures 1 à 3 (courbes 1) qui représentent les courbes d'écrasement (en % de la longueur initiale) en fonction du temps (en heures).

La figure 1 se rapporte à l'essai effectué à 1260°C, la figure 2 à l'essai effectué à 1300°C et la figure 3 à l'essai effectué à 1340°C.

Exemple comparatif.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 sauf que l'on utilise un mélange de poudres comprenant :

- 48% en poids de nitrure de silicium
- 45% en poids de nitrure de titane,
- 3,5% en poids de  $Al_2O_3$
- 3,5% en poids de  $Y_2O_3$ .

On réalise la mise en forme et le frittage du matériau dans les mêmes conditions, puis on le soumet à des essais de fluage comme dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont illustrés par les courbes (2) des figures 1 à 3.

Au vu de ces figures, on remarque que le matériau de l'invention donne de meilleurs résultats que le matériau connu qui contient uniquement TiN.

1.2

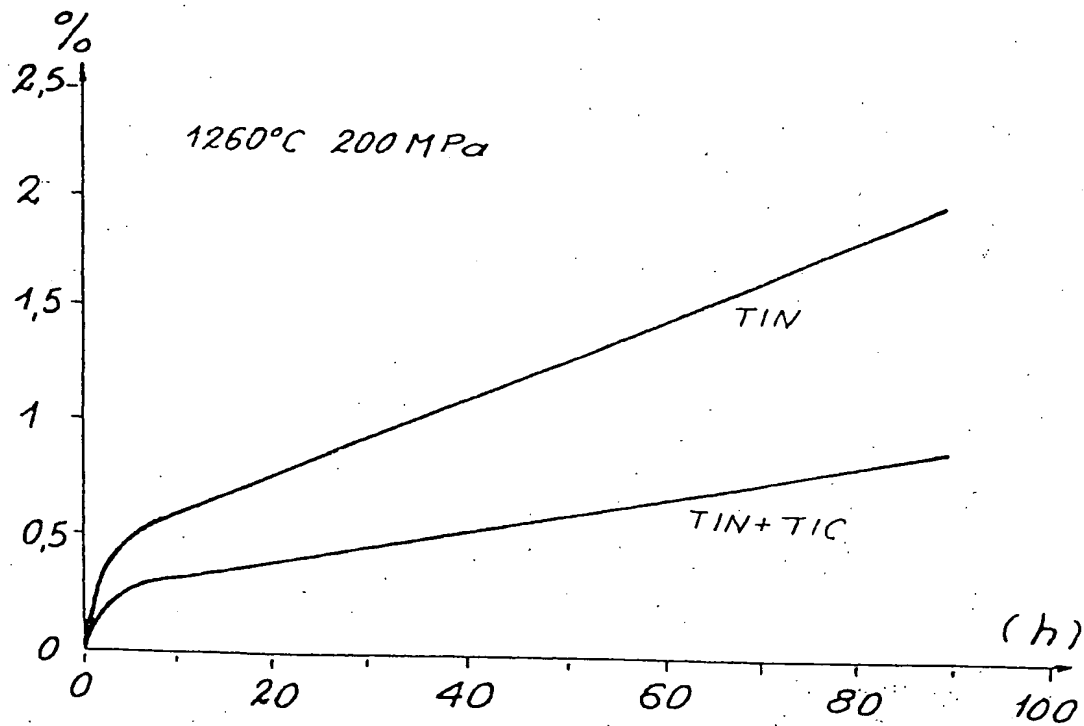


FIG. 1

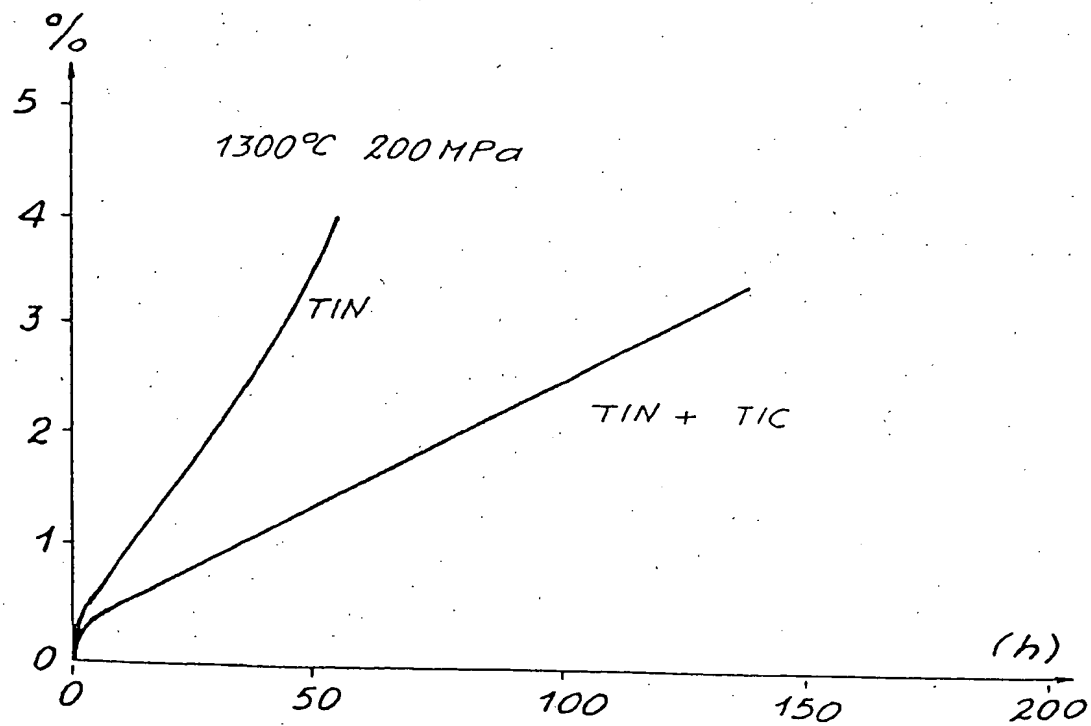


FIG. 2

2.2

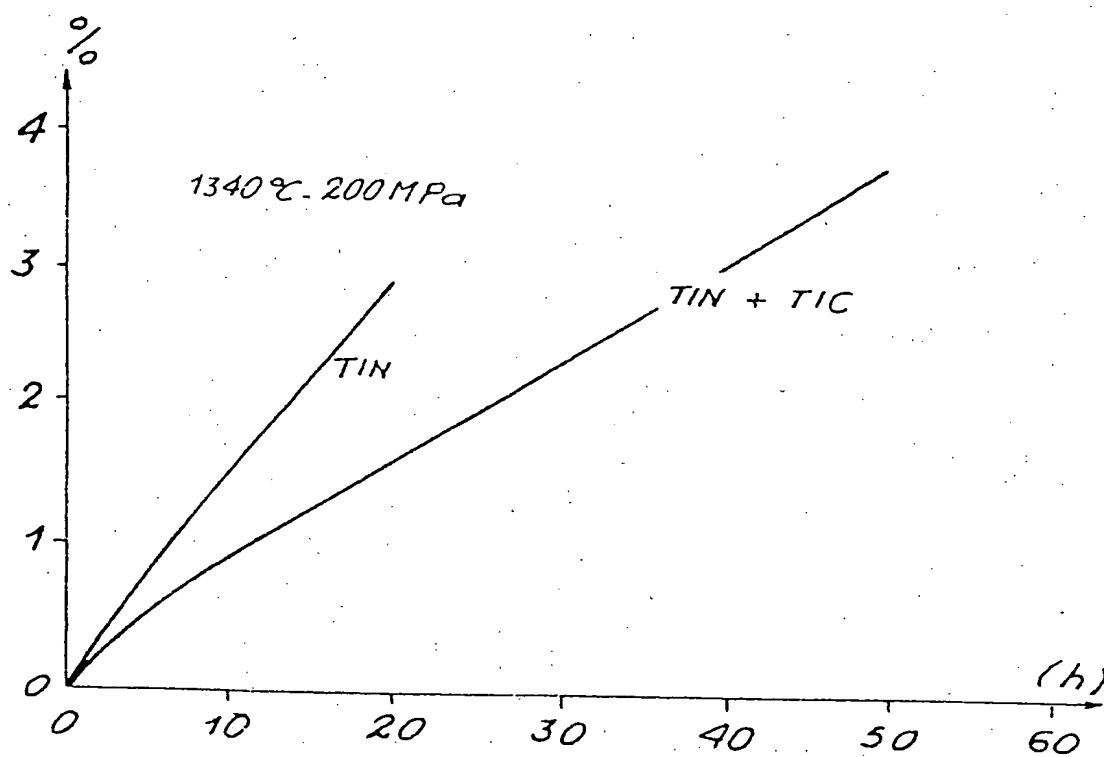


FIG. 3